

IAP20 Rec'd PCT/PTO 22 DEC 2005

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ÉLECTRODE À PARTIR D'UN
MATÉRIAU POREUX, ÉLECTRODE AINSI OBTENUE ET
SYSTÈME ÉLECTROCHIMIQUE CORRESPONDANT**

5 Domaine technique de l'invention

La présente invention a pour objet, des procédés de préparation d'électrodes à partir d'un matériau poreux, en particulier les procédés de préparation d'électrodes impliquant la préparation d'un alliage et ceux au cours desquels les électrodes sont au moins partiellement recouvertes de carbone.

- 10 La présente invention a également pour objet les électrodes obtenues à partir d'un matériau poreux ou contenant un matériau poreux, en particulier des électrodes négatives pour les micro batteries au lithium qui contiennent un silicium poreux.

- 15 Un autre objet de la présente invention est constitué par tout système électrochimique contenant au moins une électrode obtenue à partir d'un matériaux poreux ou contenant un matériau poreux, et plus particulièrement les systèmes électrochimiques contenant des micro batteries constituées d'au moins une électrode selon l'invention.

Description de l'état de la technique

- 20 Les générateurs à électrolytes polymères récemment développés utilisent le lithium métallique, parfois le sodium, ou d'autres métaux alcalins, comme feuillards d'anode. Les métaux alcalins sont malléables et peuvent être mis en oeuvre sous forme de films minces comme cela est mentionné dans les brevets CA-A-2.099.526 et CA-A-2.099.524.

- 25 Toutefois, l'usage du lithium métallique ou d'autres métaux alcalins présente, dans certains cas d'utilisation extrême, e.g. à des températures supérieures à 100° Celsius, des risques de fusion du lithium ou du métal alcalin et de destruction de la cellule électrochimique. De plus, dans des conditions forcées de cyclage électrochimique, la
30 formation de dendrites, par exemple de dendrites de lithium peut se produire; notamment

en présence de courants de recharge trop élevés. La formation de dendrites s'accompagne de nombreux désavantages. Alors que le même alliage, lorsqu'il fonctionne à un potentiel plus anodique, par exemple à un potentiel dont la valeur est comprise entre +300 à 450 mVolts pour le lithium aluminium vs le lithium, ne permet par le dépôt de lithium ni la
5 croissance dendritique.

L'usage d'alliages de métaux alcalins, notamment le lithium, est ainsi décrit dans le brevet US-A-4.489.143, dans le cas de générateurs fonctionnant en milieux sels fondus.

10 En milieux organiques, et plus particulièrement en milieu polymère, où les épaisseurs des films d'électrodes sont inférieures à 100 micromètres, il devient très difficile de mettre en oeuvre des feuillets d'anode alliés (aussi appelés feuillets à base d'alliages). En effet, les composés intermétalliques du lithium utilisables comme anodes, tels que LiAl, Li₂₁Si₅, Li₂₁Sn₅, Li₂₂Pb₅ et autres, sont durs et cassants et ne peuvent être laminés
15 comme le lithium ou comme le lithium faiblement allié. Il est par ailleurs mentionné dans le brevet CA-A-1.222.543, que ces anodes peuvent être élaborées en films minces en produisant des composites constituées de poudres du composé intermétallique liées par l'électrolyte polymère, ou encore, dans le brevet US-A-4.590.840, qu'il est possible dans certaines conditions de pré-lithier le feuillet du métal hôte de l'anode, en traitant
20 chimiquement la surface ou en chargeant électrochimiquement une partie du feuillet.

Toutefois, ces techniques quoique fonctionnelles dans certaines conditions, mettent en oeuvre des matériaux réactifs, et les alliages pré-insérés sont souvent pyrophoriques ou posent des difficultés de mise en oeuvre et d'optimisation des performances. Lorsque les
25 anodes sont préparées à l'état déchargé, une des difficultés majeures à surmonter vient de l'importante variation volumique résultant de la formation de l'alliage qui entraîne des stress importants sur la structure.

Lorsque l'on cherche à former l'alliage à partir d'un feuillet du métal hôte non-lithié lors
30 de l'assemblage ou après l'assemblage d'un générateur à électrolyte polymère, l'expansion volumique de la structure dans le sens de l'épaisseur des feuillets n'a pu être compensée que par une conception appropriée de la cellule, en accommodant par exemple

l'augmentation d'épaisseur totale des feuillets superposés, d'autant plus que dans le sens de l'épaisseur, la variation est très courte et donc beaucoup plus négligeable.

Des technologies connues pour la réalisation de micro batteries dans un système électrochimique sont décrites dans la conférence, 1th ABA BRNO 2000, Advanced Batteries and Accumulators, June 28.8-1.9, 2000 Brno University of technology, Antoninska 1, Brmno, Czech Republic http://www.aba-brno.cz/aba2000/part_I/13-bludska.pdf, et dans la référence : Bull. Master. Science., Vol.26, No.7, December 2003, pp.673-681 <http://www.ias.ac.in/materci/bmsdec2003/673.pdf>, et nécessitent l'importation de la micro batterie dans le système.

Il existait donc un besoin pour de nouveaux matériaux susceptibles d'être utilisés comme élément constitutif d'une électrode et dépourvus d'un ou de plusieurs des inconvénients des matériaux traditionnellement utilisés dans cette application.

15

Il existait plus particulièrement un besoin pour un nouveau matériau d'électrode présentant au moins une des propriétés suivantes:

- une grande capacité en mAh/gramme;
- une grande capacité en mAh/litre;
- une bonne cyclabilité;
- un faible taux d'autodécharge; et
- une bonne tolérance environnementale.

20

Il existait également un grand besoin pour des nouveaux matériaux d'électrode adaptés pour la microtechnologie telle que les micro-batteries.

25

Il existait de plus un besoin pour des électrodes très peu fissurées à l'issue de leur fabrication et ce, dans un soucis de longévité.

30

Brève description des dessins

La Figure 1-4 montre le mécanisme d'insertion du lithium dans le silicium par un procédé selon l'invention avec formation d'un alliage Li_xSi_y .

5

La Figure 2-4 montre le mécanisme de formation électrochimique, selon un mode de réalisation de l'invention, d'un silicium poreux qui sert comme anode pour micro batteries.

10 La Figure 3-4 est relative à la fabrication d'une micro batterie selon l'invention à partir d'une électrode à base de silicium poreux enrobé de carbone. Le rôle de ce carbone est d'établir un pont électrochimique entre le silicium et le lithium. De plus, le carbone assure la conductivité électronique de l'électrode négative à base de silicium poreux. Il sert également à l'adhésion des particules de silicium lors de l'extension volumique.

15

Les différentes étapes de cette fabrication sont les suivantes :

- 1- déposition des couches minces de la photo-résiste;
- 2- placement d'un masque, puis passage d'un faisceau UV pour réticuler les
- 20 zones désirées;
- 3- Dissolution des zones non réticulées par un décapage chimique;
- 4- Carbonisation de la photo-résiste non décapée (qui formera l'anode dans la micro batterie);
- 5- Introduction de l'électrolyte, suivie de la cathode;
- 25 6- Découpage dans les zones décapées pour avoir des micro batteries.

La Figure 4-4 est relative à une image optique d'une structure de carbone obtenue par pyrolyse laser d'une couche de photo-résiste. Le graphe en haut représente le spectre Raman du carbone obtenu.

30 **Résumé de l'invention**

Procédés de préparation d'électrode pour système électrochimique à partir d'un matériau poreux permettent de préparer des électrodes pour systèmes électrochimiques présentant des propriétés très intéressantes en ce qui concerne leurs performances physico-chimiques

mais aussi mécaniques. La technologie présentée permet de créer des micro batteries, directement dans les circuits électrochimiques.

Description générale de l'invention

5

Un premier objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation d'une électrode pour système électrochimique à partir d'un matériau poreux. De préférence, le matériau poreux utilisé présente une porosité, mesurée selon la méthode au mercure ci-apres référée, qui varie de 1 à 99 %, bornes comprises. Plus avantageusement encore, la porosité du matériau varie de 20 à 80 %, bornes comprises.

10

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, le matériau poreux utilisé est tel que la taille moyenne des pores qui s'y trouvent varie de 1 nanomètre à 1 micromètre, bornes comprises. Plus préférentiellement encore la taille des pores varie de 10 à 250 nanomètres, bornes comprises.

15 Selon un autre mode avantageux de réalisation, la dispersion des pores est sensiblement uniforme. De préférence, cette distribution est choisie de façon que sa d50 se situe entre 100 et 150 nanomètres.

Les pores sont avantageusement situés en surface du matériau poreux et s'étendent au travers dudit matériau poreux. De préférence, les pores présentent une profondeur comprise entre 1 micromètre et 3 millimètres et ledit matériaux poreux une épaisseur comprise entre 2 micromètres et 3,5 millimètres. Il est souhaitable que la majorité des pores présents dans le matériau poreux ne traversent pas tout le matériau poreux de part en part. Cela aurait pour conséquence de fragiliser le film d'électrode.

20

Selon un autre mode préféré, ledit matériau poreux est choisi parmi les matériaux susceptibles de former un alliage avec un métal alcalin. Ainsi, le matériau poreux peut être choisi dans le groupe constitué par le silicium, l'étain, l'aluminium, l'argent, l'or, le platine et les mélanges d'au moins deux de ces matériaux mis sous forme poreuse.

25

La préparation de l'alliage est réalisée par voie chimique et/ou électrochimique.

Il a été constaté de façon surprenante que des résultats particulièrement intéressants sont obtenus lorsque le taux de porosité du matériau utilisé pour former l'électrode est tel que les cavités du matériau poreux peuvent absorber l'extension volumique générée lors de la formation de l'alliage avec le métal alcalin.

- 5 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, une anode est préparée à partir d'un silicium poreux.

Une anode conforme à l'invention peut ainsi être obtenue par formation d'un alliage à partir d'au moins une source de silicium poreux et d'au moins un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par Li, Na, Ca et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

- 10 Avantageusement, une anode est préparée à partir d'un silicium poreux, dont la porosité, mesurée selon la méthode du porosimètre à mercure, varie de 5 à 95 % en volume, bornes comprises. Plus avantageusement encore, la porosité du silicium utilisé est d'environ 75% en volume.

- 15 Le silicium poreux utilisé comme matériau poreux est obtenu à partir d'une source de silicium choisi dans le groupe constitué par : les gaufres de silicium, les pastilles de silicium, les films de silicium et les mélanges d'au moins 2 de ces derniers.

De préférence, le silicium poreux utilisé comme matériau poreux est obtenu à partir d'un silicium monocristal.

- 20 Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, le silicium poreux est obtenu à partir à partir d'une source de silicium, par traitement électrochimique, dans un bain comprenant au moins un sel, ledit sel étant de préférence choisi dans le groupe constitué par NH_xF_y avec X étant 4 ou 5 et Y étant 1 ou 2, plus préférentiellement encore le sel choisi est NH_4F .

- 25 À titre d'exemple, le traitement de la source de silicium contient au moins un sel en solution, qui est de préférence un mélange de H_2SO_4 , NH_4F et H_2O , et d'au moins un solvant non aqueux qui est de préférence un alcool ou une cétone, le ou les solvants non-aqueux est (sont) choisi(s) de préférence dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol et l'acétone et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

Un tel bain contient avantageusement, en volume de:

- 10 à 60 % de NH_4F ;
- 5 à 20 % de méthanol; et
- 75 à 20 % de H_2SO_4 .

- 5 De préférence, l'alliage est à base de silicium poreux et il est sous la forme Si_xLi_y , avec x représentant un nombre compris entre 1 et 5, et y représentant un nombre compris entre 5 et 21. Plus préférentiellement encore, dans l'alliage, x représente environ 4 et y représente environ 21.

- 10 Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, l'alliage formé est de type Si_xLi_y et il est obtenu électrochimiquement en contactant une source de silicium avec du lithium et/ou du lithium métallique sous forme de feuillets ou de gaufres, à une température comprise entre 40 et 100° Celsius, de préférence à une température d'environ 80° Celsius.

- 15 La durée de la mise en contact de la source de silicium, avec du lithium et/ou du lithium métallique sous forme de feuillets ou de gaufres, est comprise entre 1 et 12 heures, de préférence ladite durée est d'environ 3 heures.

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par les électrodes obtenues par la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des procédés décrits dans le premier objet de l'invention.

- 20 Une sous famille avantageuse d'anodes selon l'invention est constituée par les anodes contenant au moins 60 % massique et de préférence au moins 40 % d'un matériau poreux, de préférence de silicium poreux.

Une autre sous famille particulièrement intéressante est constituée par les anodes, recouvertes au moins partiellement de carbone.

- 25 Les anodes et cathodes selon l'invention présentent l'avantage d'être substantiellement dépourvues de fissures.

Un troisième objet de la présente invention est constitué par les systèmes électrochimiques tels que ceux qui comportent au moins une électrode qu'obtenue par l'un quelconque des procédés de préparation définis dans le premier objet de l'invention ou tel que défini dans le deuxième objet de l'invention.

- 5 À titre d'exemple préférentiel de systèmes électrochimiques particulièrement préférentiel, on peut citer les batteries dans lesquelles l'électrolyte est de type, liquide, gel, ou polymère.

De préférence, dans ces batterie, la cathode est de type LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, et la cathode de préférence est de type 1 à 5
10 Volts.

Des batteries de type rechargeable offrant des performances particulièrement significative sont ainsi obtenues, de préférence elles sont de type lithium ion.

Une sous famille de batteries de l'invention d'intérêt est constituée par celles sous forme de micro batteries, ayant de préférence des dimensions comprises entre 1 mm² et 10cm²,
15 et qui présentent au moins une des propriétés électrochimique suivantes :

- une capacité électrochimique supérieure à 1 μWh
- une cyclabilité supérieure à 500, de préférence supérieure à 1000 cycles;
- un taux d'autodécharge inférieur à 5 %, de préférence inférieur
20 à 4 %, plus préférentiellement encore inférieur à 3 %; et
- une durée de vie, mesurée selon le test de stockage réalisé dans les conditions ambiantes, qui est supérieure à 3 ans, de préférence supérieure à 5 ans.

Un quatrième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des électrodes,
25 et de préférence des anodes de l'invention, dans un système électrochimique.

De préférence, l'anode est utilisée comme électrode négative pour micro batteries au lithium.

Un cinquième objet de la présente invention est constitué par les procédés de fabrication d'une électrode, à base de silicium poreux et recouverte au moins partiellement de carbone, obtenue par pyrolyse thermique d'une couche de polymère, déposée de préférence en couche mince sur un support de préférence isolant en silicium poreux tel du Si_3N_4 . La pyrolyse du polymère est conduite avantageusement à une température comprise entre 600 et 1.100°C et, de préférence, pour une durée comprise entre 30 minutes et 3 heures.

Selon une autre variante de l'invention, lors de la mise en œuvre du procédé de fabrication d'une électrode à base de silicium poreux et recouvert au moins partiellement de carbone, on réalise la pyrolyse laser d'une couche de polymère déposée de préférence en couche mince sur un support (isolant) en silicium. Le faisceau utilisé fournit de préférence une intensité comprise entre 10 et 100 milliwatts et il est placé de préférence à une distance comprise entre 0,5 micromètres et 1 millimètre du support en silicium. La couche du photo-résiste se carbonise par pyrolyse laser en exposant la couche à ce dernier. Ce qui implique la conversion des fonctions C-H-O en carbone. De préférence, l'exposition est réalisée pendant une durée comprise entre 1 seconde et une minute. Préférentiellement, le support en silicium est constitué par un monocristal de silicium et il a une épaisseur comprise entre 100 microns et 3 millimètres.

Un sixième objet de la présente invention est constitué par les électrodes obtenues par mise en œuvre d'un des procédés définis dans le quatrième objet de l'invention.

Un septième objet de la présente invention est constitué par les systèmes électrochimiques comportant au moins une électrode selon le cinquième objet de l'invention.

25 Description de modes préférentiels de l'invention

La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau poreux dans une micro batterie. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un générateur électrochimique incluant une électrode négative comprenant un métal poreux hôte, notamment le silicium. Le feuillard de métal hôte étant destiné à constituer ultérieurement une électrode négative

et possédant la propriété d'absorber l'expansion latérale et de prévenir substantiellement le changement dans le plan du métal poreux lors de la formation d'alliage entre le métal hôte et le métal alcalin.

5 Notamment, après formation de l'alliage lithium matériau hôte, l'alliage se fissure lors de l'activité électrochimique. La possibilité d'avoir une expansion volumique joue un rôle prépondérant pour l'intégrité de l'électrode.

10 Le silicium poreux est ainsi avantageusement utilisé dans cette technologie comme matériau actif constitutif de l'anode pour la batterie li-ion. La capacité théorique du silicium poreux est de 1970 mAh/grammes et de 2280 mAh/l.

15 L'extension volumique associée à l'alliage de silicium et de lithium est de préférence comprise entre 30 et 40 %. Ainsi les cavités formées dans le silicium poreux servent à compenser l'expansion volumique de l'alliage à base de Li et de Si.

Le mécanisme de l'insertion de lithium chimique ou électrochimique dans le silicium poreux, selon un mode de réalisation de l'invention, est illustré dans la Figure 1-4.

20

L'espace vide généré par la porosité du silicium est occupé par l'extension volumique de l'alliage Si_xLi_y , avec x variant de 1 à 5 et y variant de 4 à 21. De préférence, l'alliage est de formule $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$.

25 Préparation du silicium poreux

Dans le cadre des procédés de préparation de silicium poreux selon l'invention, un mélange de NH_4F est avantageusement utilisé pour dissoudre Si et SiO_2 présents comme impuretés.

30 Le silicium poreux est obtenu électrochimiquement dans un électrolyte à base de NH_4F (50%) + H_2O + Méthanol dans un ratio de (2 : 2 : 1), l'ajout du méthanol permet d'éviter la formation de l'hydrogène sur la surface. Le taux de porosité est calculé selon le taux d'intercalation du lithium qui est proportionnel à l'extension volumique de l'alliage

Si_xLi_y. La porosité est mesurée par la méthode de mercure décrite dans la référence : The Powder Porosity Characterisation Lab at NYS College of Ceramics at Alfred University, 18 juin 2002, <http://nyscc.alfred.edu/external/ppc/ppc.html>.

5 Cette technique est décrite plus en détail dans le domaine des semi-conducteurs <http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-08062002-192958/unrestricted/Chapter3.pdf>, dans le chapitre 3 de la thèse de Ph.D intitulée Effects OF SURFACE MODIFICATION ON CHARGE CARRIER DYNAMICS AT SEMICONDUCTOR INTERFACES par Agnes Juang, 2003, California Institute of Technology Pasadena, California.

10 Il a été par ailleurs trouvé de façon surprenante que des micro batteries, selon l'invention, utilisant des microélectrodes contenant du carbone et à base de silicium poreux peuvent être fabriquées par différentes techniques originales ci-après expliquées de façon détaillée.

15 Il s'agit de la pyrolyse, thermique ou par laser des hétéroatomes de type H ou O présents à la surface de la silice qui ont été déposés comme couches minces sur l'isolant aussi appelé "l'insulator".

20 Les deux techniques impliquent la conversion des fonctions C-H-O en carbone, mais elles diffèrent dans la procédure par la formation de microstructures qui forment les microélectrodes dans la micro batterie. Dans les deux techniques, on part préférentiellement d'une qualité commerciale de silicium appelé silicium dense disponible sous forme de gaufres.

25 Selon une approche avantageuse, les techniques de préparation de semi-conducteurs impliquent le "patterning" du carbone par les méthodes de photolithographie impliquant un masque photo qui est employé pour "modeler" les structures d'électrodes qui peuvent être des surfaces interdigitalisées des électrodes.

Première technique de préparation d'une électrode à base de silicium poreux

30 Un silicium conventionnel de transfert "gaufre" avec une couche d'isolation peut servir comme substrat pour les microélectrodes. Selon cette approche innovatrice, des

électrodes de carbone sont formées à partir de photo-résistances régulières par traitement thermique (habituellement à températures de 600 à 1.100° Celsius dans une atmosphère inerte pendant une heure) qui les carbonise et qui rend la photo-résistance électriquement conductrice.

- 5 Les matériaux d'électrodes électrochimiquement actives peuvent être déposés de façon sélective sur les carbones par des méthodes électrochimiques, et pour certaines applications, le carbone lui-même peut servir comme électrode.

Le procédé qui est utilisé pour fabriquer les structures des microélectrodes met en oeuvre une succession d'étapes. Dans la première étape, une fine couche de Si_3N_4 (environ 100
10 nm) est déposée par déposition de vapeur chimique (CVD), qui sert d'isolateur pour séparer le silicium conducteur "wafer" de la structure carbonée. Des étapes subséquentes impliquant le couchage spin, le "patterning" et la pyrolyse de photo-résistance sont utilisés pour former la structure finale carbonée. À la fois la photo-résistance négative et celle positive sont utilisables pour former les micro-électrodes conductrices carbonées.

- 15 Ces techniques sont décrites dans les références : Abs 253, IMLB 12 Meeting, 2004 The Electrochemical Society, Journal of Power Sources, Volume: 89, Issue: 1, July, 2000 et Applied Physics Letters Vol 84(18) pp. 3456-3458. May 3, 2004.

Deuxième technique de préparation d'une électrode à base de silicium poreux

La seconde approche n'implique pas l'utilisation d'un masque photo. En effet, on utilise
20 seulement un étroit faisceau laser avec "path", contrôlé pour se déplacer selon une trajectoire spécifique "path". Le contrôle du déplacement du faisceau laser sur la surface de la photo-résistance par contrôle informatique autorise la préparation d'une large variété de dispositifs de microélectrodes comportant des canaux. L'intensité de la puissance de la vapeur laser est contrôlée afin d'éviter la vaporisation de la photo-résistance, au lieu de sa
25 conversion en carbone, et ceci minimise aussi la perte de carbone par ablation au laser. Dans une étape subséquente, les photo-résistances n'ayant pas réagi dans certains secteurs qui ne sont pas exposés à la vapeur laser sont dissoutes pour laisser seulement les microélectrodes carbonées sur la gaufre de silicium. La radiation du faisceau laser est capable de convertir le polymère photo-résistant en carbone. De même, des résultats

comparables à ceux obtenus par la pyrolyse thermique, sont obtenus par mise en œuvre d'un spectre Raman.

- Le document How Semiconductors are made E. Reichmanis and O. Nalamasu, Bell Labs, Lucent Technologies, Intersil, 20,06,2003, Intersil Corporation Headquarters and Elantec
5 Product Group, 675 Trade Zone Blvd, Milpitas, CA 95035 décrit des gaufres de silicium (et leur mode de préparation) utilisables dans le cadre de la présente invention.

- Le document de Martin Key, intitulé SU-8 Photosensitive Epoxy, CNM, Campus UAB, Bellaterra 08193, Barcelona, Spai (<http://www.cnm.es/projects/microdets/index.html>) illustre des méthodes permettant de déposer un polymère carboné sur des gaufres de
10 silicium.

- Le document Direct Measurement of the Reaction Front in Chemically Amplified Photoresists, E. Reichmanis and O. Nalamasu, Bell Labs, Lucent Technologies, Sciences, 297, 349 (2002) décrit des méthodes couramment utilisées pour attaquer des zones sélectionnées des photo-résistances.
- 15 Le contenu de ces trois documents est incorporé par référence à la présente demande.

Exemples : microstructures carbone formées par pyrolyse au laser de photorésistance sont décrits ci-après.

- 20 Une photorésistance (Oir 897-101, Olin Corp., Norwalk, CT) a été utilisée pour produire un film mince d'un précurseur organique sur un substrat Si. Un microscope Raman intégré système Labram fabriqué par le groupe ISA Horiba a été utilisé pour la pyrolyse au laser de la photorésistance, et aussi pour analyser la structure du produit carboné.
- 25 La longueur d'onde d'excitation était soit fournie par HeNe (632 nm) interne, un laser 20 mW ou par un Ar-ion externe (514nm), 2 W Laser . La puissance du faisceau laser a été ajustée aux niveaux souhaités avec des filtres neutres de diverses densité optique variable.

- La taille du faisceau laser à la surface de l'échantillon peut être modulée de 1,6 jusqu'à quelques centaines de microns; et il est contrôlé par les caractéristiques des microscopes optiques et la distance entre l'échantillon et les lentilles objectives. Le diamètre du faisceau laser appliqué dans nos expériences était de 5 microns. Pour contrôler la position de l'échantillon par rapport au faisceau laser, un microscope XY à balayage motorisé, de 0,1 micron de résolution a été utilisé. Le temps d'exposition de la photorésistance au faisceau laser a été contrôlé soit par la vitesse de balayage XY, soit par un faisceau laser shutter digital (modèle 845 HP par Newport Corp.), qui a été utilisé dans les expériences statiques.
- Le control du déplacement de l'échantillon de la photo résistance - Si par le programme informatique permet de concevoir une large variété de microélectrodes sous forme de rangées.
- La densité de puissance du faisceau laser doit être contrôlée afin d'éviter la vaporisation de la photorésistance sans la convertir en carbone ou de minimiser la perte de carbone par ablation laser.
- Quatre couches d'une photo résistance positive on été enduites sur une gaufre de Si et ensuite cuites à 150 degrés Celsius. Une image optique qui illustre le résultat obtenu par la pyrolyse laser pour la production de structure carbone à partir d'une photorésistance positive est montrée dans la Figure attachée 4-4. Un laser opérant à 632 nm, et avec une taille de faisceau de 5 micromètres et d'une puissance de 8 mW, a été utilisé pour produire les carbones modelés. Un programme informatique a été utilisé pour contrôler le mouvement de l'échantillon pour former les configurations carbone. La vitesse du mouvement de l'échantillon XY motorisé était de 8 mm par seconde. La largeur de l'empreinte dans la structure interdigitalisée est d'environ 20 micromètres. Il est légèrement plus large que le lien du carbone qui les connecte parce que chaque doigt a été exposé deux fois au faisceau laser. Le spectre Raman du carbone positionné sur un des doigts est montré sur la même Figure 4-4. Il est remarquablement similaire à celui obtenu par pyrolyse thermique standard de la même photorésistante à 1.000 Celsius. Ces résultats

préliminaires démontrent que l'on obtient facilement des micro électrodes de carbone présentant un spectre Raman comparable à ceux obtenus par traitement thermique.

- 5 Une nouvelle technologie hautement performante et basée sur l'utilisation du laser est ainsi proposée pour la préparation de capacités d'une taille adaptée pour des dispositifs électroniques de petite taille.

- 10 Cette nouvelle méthode de l'invention appelée – lithographie laser directe (DDL) - permet de produire des micro électrodes à partir de précurseurs organiques et inorganiques, adaptés pour les batteries Li-ion et la création, à partir d'un type quelconque de substrat, de micro batteries fonctionnelles complètement rechargeables.

- 15 La versatilité de la technologie DLL permet la production sur mesure de sources de micro-puissance et qui peuvent être distribuées et intégrées directement aux composants électroniques.

De plus la technologie DLL ne nécessite pas de photo masque pour réaliser la configuration souhaitée pour les microélectrodes.

- 20 En conséquence, DDL peut produire un design de micro batterie plus rapidement que la photolithographie conventionnelle. Les micro batteries obtenues offrent une énergie spécifique et une puissance améliorées en raison de leur poids et de leurs volume réduits, lorsque le substrat électronique devient partie de des éléments de la batterie.

- 25 La cathode peut être préparée à partir d'une cible de matériau de cathode choisie de préférence dans le groupe constitué par LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Co, Ni, Mn}$) et les mélanges d'au moins deux de ces derniers, de préférence la cible de matériau est pressée, le laser est appliqué sur la cible à des puissances pouvant varier de 20mW à 2W pour créer le matériau poreux constitutif de
30 la cathode qui est ensuite découpé de la cible par laser et déposé sur la demi-pile Si poreux/carbone/électrolyte.

Une seconde technique de préparation de la cathode par laser, se réalise à partir d'un composé sous forme pâteuse formée d'un mélange d'une poudre de cathode et d'une solution porteuse qui est de préférence du toluène, de l'heptane ou un mélange de ces derniers. La solution pâteuse est enduite sur une plaque support qui est de préférence en verre et placée à 100µm du substrat (silicium ou autre). Le faisceau laser de rayonnement UV est appliqué à travers la plaque support et la cathode est projetée sur le substrat par pyrolyse.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer auxdites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

Revendications

1. Procédé de préparation d'une électrode pour système électrochimique à partir d'un matériau poreux.
2. Procédé de préparation d'une électrode selon la revendication 1, dans lequel la
5 porosité dudit matériau poreux, mesurée selon la méthode au mercure, varie de 1 à 99 %, bornes comprises.
3. Procédé de préparation d'une électrode selon la revendication 2, dans lequel la porosité dudit matériau varie de 20 à 80 %, bornes comprises.
4. Procédé de préparation d'une électrode selon l'une quelconque des revendications
10 1 à 3, dans lequel la taille moyenne des pores dans ledit matériau poreux varie de 1 nanomètre à 1 micromètre, bornes comprises.
5. Procédé de préparation d'une électrode selon la revendication 4, dans lequel la taille des pores varie de 10 à 250 nanomètres, bornes comprises.
6. Procédé de préparation d'une électrode selon l'une quelconque des revendications
15 1 à 5, dans laquelle la dispersion des pores est sensiblement uniforme, de préférence la distribution des pores est telle que sa d50 se situe entre 100 et 150 nanomètres.
7. Procédé de préparation d'une électrode, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les pores sont situés en surface du matériau
20 poreux et s'étendent au travers dudit matériau poreux; de préférence les pores ont une profondeur comprise entre 1 micromètre et 3 millimètres, et ledit matériaux poreux une épaisseur comprise entre 2 micromètres et 3,5 millimètres.
8. Procédé de préparation d'une électrode selon la revendication 7, dans lequel les pores ne traversent pas le matériau poreux de part en part.
9. Procédé de préparation d'une électrode selon l'une quelconque des revendications
25 1 à 8, dans lequel ledit matériau poreux est susceptible de former un alliage avec un métal alcalin.

10. Procédé de préparation d'une électrode, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le matériau poreux est choisi dans le groupe constitué par le silicium, l'étain, l'aluminium, l'argent, l'or, le platine et les mélanges d'au moins deux de ces matériaux mis sous forme poreuse.
- 5 11. Procédé de préparation d'une électrode, selon la revendication 9 ou 10, dans lequel la préparation de l'alliage se fait par voie chimique et/ou électrochimique.
12. Procédé de préparation d'une électrode selon la revendication 11, dans lequel le taux de porosité du matériau utilisé pour former l'électrode est tel que les cavités du matériau poreux peuvent absorber l'extension volumique générée lors de la formation de l'alliage avec le métal alcalin.
- 10 13. Procédé de préparation d'une électrode qui est une anode, selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le matériau poreux est un silicium poreux.
14. Procédé de préparation d'une anode selon la revendication 13, dans lequel ladite anode est obtenue par formation d'un alliage à partir d'au moins une source de silicium poreux et d'au moins un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par Li, Na, Ca et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.
- 15 15. Procédé de préparation d'une anode, selon la revendication 14, dans lequel l'anode est à base d'un silicium poreux, dont la porosité, mesurée selon la méthode du porosimètre à mercure, varie de 5 à 95 % en volume, bornes comprises.
- 20 16. Procédé de préparation d'une anode, selon la revendication 15, dans lequel la porosité est d'environ 75% en volume.
17. Procédé de préparation d'une anode, selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel le silicium poreux utilisé comme matériau poreux est obtenu à partir d'une source de silicium choisi dans le groupe constitué par : les gaufres de silicium, les pastilles de silicium, les films de silicium et les mélanges d'au moins 2 de ces derniers.
- 25

18. Procédé de préparation d'une anode selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans lequel le silicium poreux utilisé comme matériau poreux est obtenu à partir d'un silicium monocristal.
19. Procédé de préparation d'une anode, selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, dans lequel le silicium poreux est obtenu à partir d'une source de silicium, par traitement électrochimique, dans un bain comprenant au moins un sel, ledit sel étant de préférence choisi dans le groupe constitué par NH_xF_y avec X étant 4 ou 5 et Y étant 1 ou 2, plus préférentiellement encore le sel choisi est NH_4F .
20. Procédé de préparation d'une anode selon la revendication 19, dans lequel le bain utilisé pour le traitement de la source de silicium contient au moins un sel en solution, qui est de préférence un mélange de H_2SO_4 , NH_4F et H_2O , et d'au moins un solvant non aqueux qui est de préférence un alcool ou une cétone, le ou les solvants non-aqueux étant choisi(s) de préférence dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, l'acétone et les mélanges d'au moins 2 de ces derniers.
21. Procédé de préparation d'une anode selon la revendication 20, dans lequel le bain contient en volume de:
- 10 à 60 % de NH_4F ;
 - 5 à 20 % de méthanol; et
 - 75 à 20 % de H_2SO_4 .
22. Procédé de préparation d'une anode selon l'une quelconque des revendications 14 à 21, dans lequel l'alliage à base de silicium poreux est sous la forme Si_xLi_y , avec x représentant un nombre compris entre 1 et 5, et y représentant un nombre compris entre 5 et 21.
23. Procédé de préparation d'une anode selon la revendication 22, dans lequel x représente environ 4 et y représente environ 21.

24. Procédé de préparation d'une anode selon l'une quelconque des revendication 19 à 23, dans lequel l'alliage formé est de type Si_xLi_y et il est obtenu électrochimiquement en contactant une source de silicium avec du lithium et/ou du lithium métallique sous forme de feuillards ou de gaufres, à une température comprise entre 40 et 100° Celsius, de préférence à une température d'environ 80° Celsius.
25. Procédé de préparation d'une anode selon la revendication 24, dans lequel la durée de la mise en contact de la source de silicium et du lithium métallique est comprise entre 1 et 12 heures, de préférence ladite durée est d'environ 3 heures.
26. Anode obtenue par la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.
27. Anode caractérisée en ce quelle contient au moins 60 % massique et de préférence au moins 40 % d'un matériau poreux, de préférence de silicium poreux.
28. Anode selon la revendication 27, recouverte au moins partiellement de carbone.
29. Anode selon la revendication 27 ou 28, substantiellement dépourvue de fissures.
30. Système électrochimique comportant au moins une anode telle que définie dans l'une quelconque des revendications 26 à 29, au moins une cathode et au moins un électrolyte.
31. Système électrochimique sous forme de batterie selon la revendication 30, dans laquelle l'électrolyte est de type, liquide, gel, ou polymère.
32. Système électrochimique selon la revendication 31 qui est une batterie dans laquelle la cathode est de type LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, et la cathode de préférence est de type 1 à 5 Volts.
33. Batterie selon la revendication 32 de type rechargeable, de préférence de type lithium ion.

34. Batterie selon la revendication 33, sous forme de micro batterie, ayant de préférence des dimensions comprises entre 1 mm² et 10cm², et qui présentent au moins une des propriétés électrochimiques suivantes :-

- des performances électrochimiques :

- . une capacité électrochimique supérieure à 1 μ Wh
- . une cyclabilité supérieure à 500, de préférence supérieure à 1000 cycles;
- . un taux d'autodécharge inférieur à 5 %, de préférence inférieur à 4 %, plus préférentiellement encore inférieur à 3 %; et
- . une durée de vie supérieure, selon le test de stockage réalisé dans les conditions ambiantes, supérieur à 3 ans, de préférence supérieure à 5 ans.

35. Utilisation d'une anode selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, dans un système électrochimique.

15 **36.** Utilisation selon la revendication 33 comme électrode négative pour micro batteries au lithium.

20 37. Procédé de fabrication d'une électrode à base de silicium poreux et recouverte au moins partiellement de carbone par pyrolyse thermique d'une couche de polymère déposée de préférence en couche mince sur un support de préférence isolant en silicium poreux tel du Si_3N_4 , la pyrolyse du polymère étant conduite de préférence à une température comprise entre 600 et 1.100°C et de préférence pour une durée comprise entre 30 minutes et 3 heures.

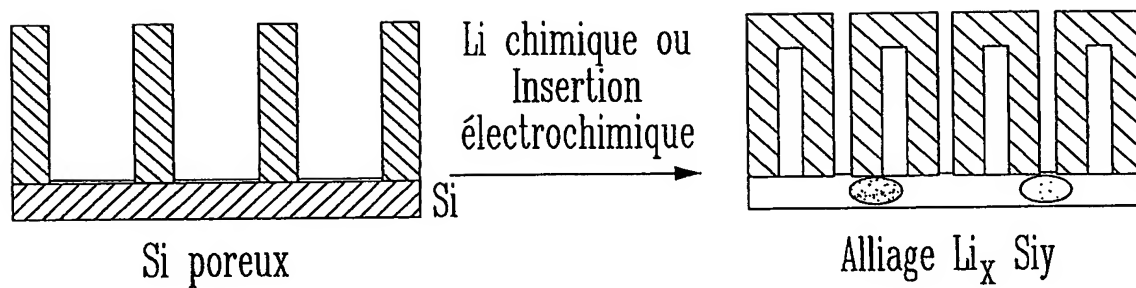
25 38. Procédé de fabrication d'une électrode à base de silicium poreux et recouvert au moins partiellement de carbone, par pyrolyse laser d'une couche de polymère déposée de préférence en couche mince sur un support (isolant) en silicium, le faisceau laser ayant de préférence une intensité comprise entre 10 et 100 milliwatts et étant placé, de préférence, à une distance comprise entre 0,5

micromètres et 1 millimètre du support en silicium, de préférence pendant une durée comprise entre 1 seconde et une minute.

39. Procédé selon la revendication 37 ou 38, dans lequel le support en silicium est constitué par un monocristal de silicium et il a une épaisseur comprise entre 100 microns et 3 millimètres.
40. Électrode obtenue par mise en œuvre d'un des procédés défini dans l'une quelconque des revendications 36 à 39.
41. Système électrochimique comportant au moins une électrode selon la revendication 40.
42. Procédé de préparation d'une électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 qui est une cathode préparée à partir d'une cible de matériau de cathode, de préférence ladite cible est choisie dans le groupe constitué par LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) et les mélanges d'au moins deux de ces derniers, de préférence la cible de matériau est pressée, le laser est appliqué sur la cible à des puissances pouvant varier de 20mW à 2W pour créer le matériau poreux constitutif de la cathode qui est ensuite décapé de la cible par laser et déposé sur une demi pile Si poreux/carbone/électrolyte.
43. Procédé de préparation d'une électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 qui est une cathode préparée à partir d'un composé sous forme pâteuse formée d'un mélange d'une poudre de cathode avec une solution porteuse, de préférence du toluène, de l'heptane ou un mélange d'au moins 2 de ces derniers; la solution pâteuse est enduite sur une plaque support (de préférence en verre) placée à 100µm du substrat, de préférence du silicium; le faisceau laser de rayonnement UV est appliqué à travers la plaque support et la cathode est projetée sur le substrat par pyrolyse.

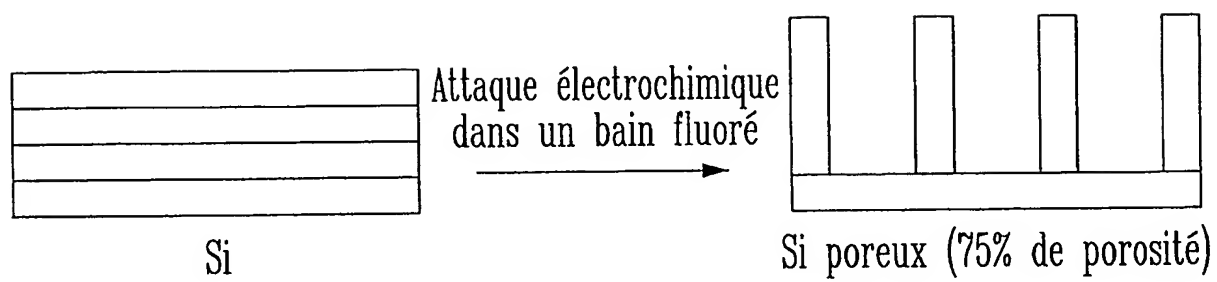
1 / 4

Brevet Silicium

Fig-1

2/4

Brevet Silicium .

Fig-2

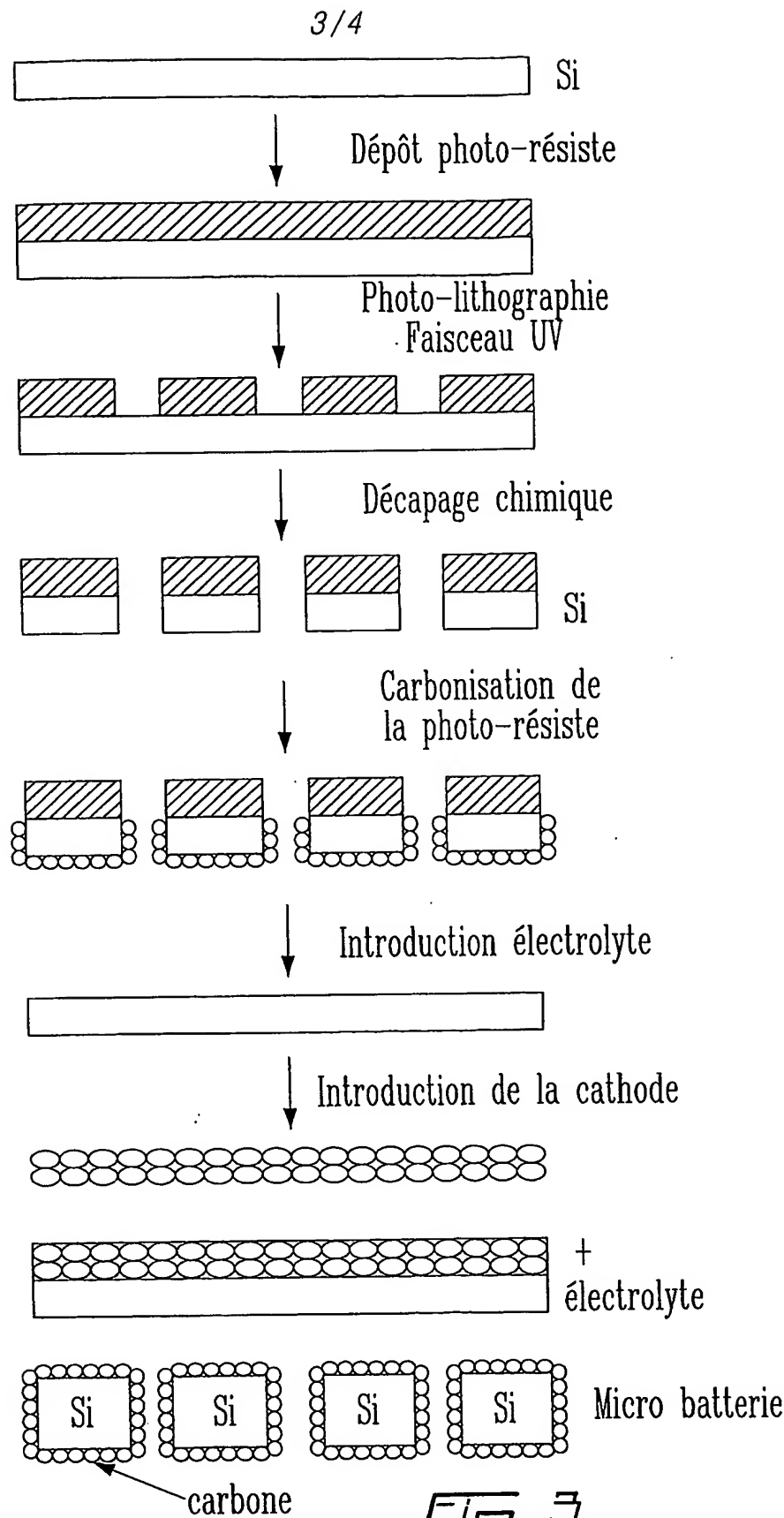


FIG-3

4/4

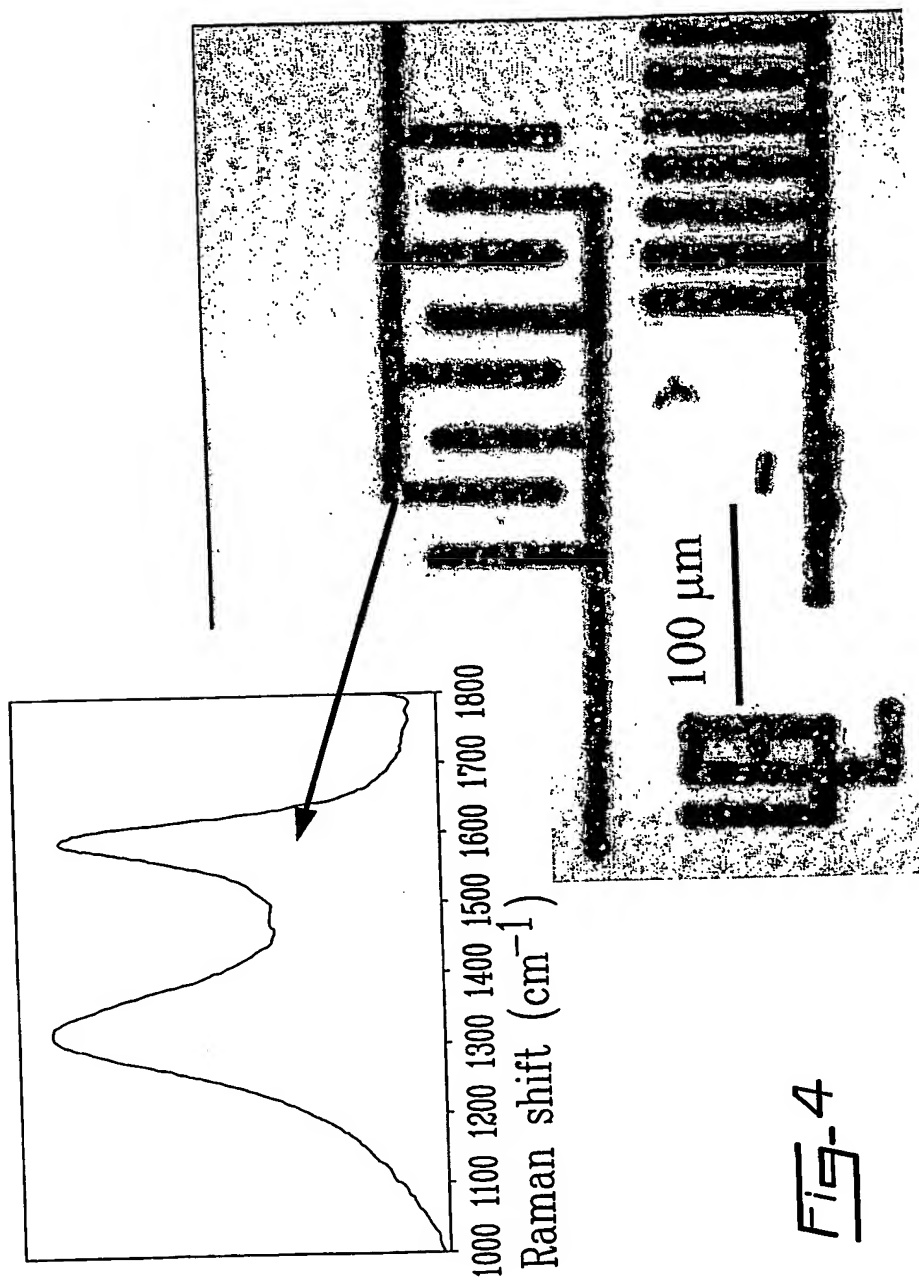


Fig-4

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY